

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁵ C07H 13/04		(45) 공고일자 1991년 10월 19일	
		(11) 등록번호 특 1991-0008734	
		(24) 등록일자	
(21) 출원번호	특 1989-0018939	(65) 공개번호	특 1991-0011886
(22) 출원일자	1989년 12월 19일	(43) 공개일자	1991년 07월 30일
(73) 특허권자	제일제당주식회사 안시환		
(72) 발명자	서울특별시 중구 태평로 2가 150 정하열		
	서울특별시 서초구 상호가든아파트 1동 501호 이수정		
	서울특별시 송파구 장실주공아파트 506동 508호 김석주		
	서울특별시 동작구 흑석동 33-260 김호		
	서울특별시 송파구 방이동 삼익아파트 203동 1206호 이태성		
	서울특별시 송파구 가락동 749 85동 403호 윤성우		
(74) 대리인	서울특별시 관악구 신림2동 98-342 임석재		

심사관 : 김의박 (책
자공보 제2535호)

(54) 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 지방산 메틸에스테르중 유리지방산 함량에 따른 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 생성을 나타내는 그래프이고,

제2도는 지방산 알칼리염중 유리알칼리 함량에 따른 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 생성을 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 대두유 지방산 메틸에스테르와 슈크로오스를 트랜스에스테르화시켜 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것으로, 종래 구체적으로는 대두유와 소용매옥사이드의 당량비율 1 : 3으로 조절하여 반응시킨 후 0.1N염산을 사용하여 반응을 중지시켜, 유리지방산이 함유되어 있지 않은 대두유 지방산 메틸에스테르를 제조하고, 얻어진 대두유 지방산 메틸에스테르중 일부를 동일 당량비의 가성소다와 반응시켜 유리알칼리가 함유되지 않도록 대두유 지방산 소용염을 제조후 이들을 사용하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

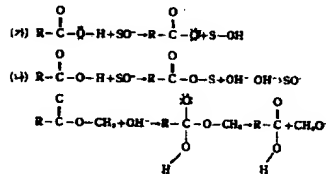
슈크로오스 지방산 폴리에스테르는 일반적으로 체내의 소화효소에 의해 분해되지 않아 칼로리를 공급하지 않으며, 기존의 유지와 유사한 성질을 보유하고 있고 또한 콜레스테롤이 함유된 식품을 슈크로오스 지방산 폴리에스테르와 동시에 섭취할 경우, 콜레스테롤 부분이 체내에서 슈크로오스 지방산 폴리에스테르와 섞여서 배설되어 콜레스테롤 흡수저하 효과도 가져올 수 있기 때문에 슈크로오스 지방산 폴리에스테르는 건강지향적인 대체유지로 사용될 수 있다.

종래 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법으로는 단순히 지방산 포타슘염을 사용하는 방법(USP 3,963,699)이 있으나, 반응 당량비나 유리알카리의 함량에 대한 언급이 없어 반응의 재현성을 신장하기 어렵고 제조수율이 낮아지는 단점이 있었다.

일반적으로 대두유 지방산 메틸에스테르를 제조할 때에는 대두유에 과량의 소듐메톡사이드를 첨가하여 반응시켜 수율을 높이며, 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조함에 있어 필요한 대두유 지방산 메틸에스테르 제조시에는, 대두유와 소듐 메톡사이드의 반응 당량비가 1 : 3을 초과하는 경우 유리지방산이 잔존하게 되어, 트랜스에스테르화 반응에 저해가 되는 문제점이 있다.

슈크로오스 지방산 폴리에스테르가 생성되기 위해서는 포타슘카보네이트에서 생성된 메톡사이드 음이온이 슈크로오스로부터 프로톤을 제거하여(슈크레이트 음이온 생성)포타슘 슈크레이트 이온 콤플렉스가 형성되어야 한다. 이 중간체가 지방산 메틸에스테르와 트랜스 에스테르화 반응을 하여 슈크로오스 지방산 에스테르가 생기고, 유리된 메톡사이드 음이온이 연속적으로 슈크레이트 음이온을 형성시킨 후 트랜스 에스테르화가 일어나 슈크로오스 지방산 폴리에스테르가 만들어진다.

유리지방산이 지방산 메틸에스테르에 잔존하는 경우, 지방산 메틸에스테르에 친핵공격(Nucleophilic attack)을 해야할 슈크레이트 음이온이 먼저 유리지방산으로부터 프로톤을 제거하여 슈크로오스로 전환되므로 트랜스 에스테르화가 일어나기 어렵게 되고(가), 또한 슈크레이트 음이온이 유리지방산에 친핵공격(Nucleophilic attack)을 하는 경우 하이드록실 음이온이 생성되고, 이는 슈크레이트 음이온보다 공격성이 크므로 지방산 메틸에스테르를 공격하여 다시 유리지방산이 생성되기도 한다(나).



즉, 본 발명은 반응에 저해를 주게되는 유리지방산 및 유리알카리가 함유되지 않은 대두유 지방산 메틸에스테르와 지방산 알카리염을 제조하여 슈크로오스 폴리에스테르의 생성 수율을 향상시키는 방법으로, 유리지방산 생성억제를 위해 본 발명에서는 대두유와 소듐메톡사이드의 당량비율 1 : 3으로 조절하여 반응시킨후 0.1N염산으로 반응을 종전시키고, 유리지방산이 생성되지 않도록 대두유 지방산 메틸에스테르를 제조한후 이를 슈크로오스 지방산 폴리에스테르 합성 반응에 사용하였다.

대두유에 대한 소듐메톡사이드의 당량비율 변화시킨것에 따른 대두유 지방산 메틸에스테르의 생성수율 및 유리지방산 함량은 표1의 기재와 같다.

[표 1]

대두유에 대한 소듐메톡사이드의 당량비 변화에 따른 대두유 지방산 메틸에스테르의 생성수율 및 유리지방산 함량

당 량 비	제1구 1	제1구 2	제1구 3	제1구 4
대두유 지방산 메틸에스테르의 생성수율(%)	96.2	95.7	96.6	96.8
유리지방산 함량(w/w%)	N.D	0.4	1.0	2.2

표 1.의 기재와 같이 소듐메톡사이드의 당량비가 증가함에 따라 생성수율은 약간씩 증가하였으나, 유리지방산 함량 역시 증가하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 합성에 사용하기에는 부적합 함을 알수 있었다.

실제로 유리지방산이 슈크로오스 지방산 폴리에스테르에 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시약급 올레인산 메틸에스테르에 올레인산을 인위적으로 대치하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하여 본 결과, 올레인산의 양이 증가함에 따라 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 생성은 줄어들어 올레인산이 3%(w/w)가 되는 경우 슈크로오스 지방산 폴리에스테르는 거의 생성되지 않았다.(제1도 참조).

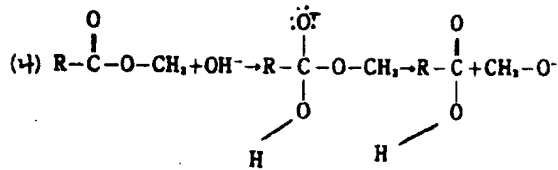
슈크로오스 지방산 에스테르의 합성에는 디메틸 포를 아마이드와 같은 용매를 사용하여 슈크로오스와 지방산 메틸에스테르를 동시에 용해시킨 후 트랜스에스테르화를 진행시키는 방법을 사용하였으나, 용매의 가격이 비쌀 뿐 아니라 정제후에도 잔존하는 용매로 인하여 독성문제가 발생하는 단점이 있었다. 따라서 용매를 사용하지 않고 계면활성화를 도입하여 친수성인 슈크로오스와 친유성인 지방산 메틸에스테르를 하나의 계에서 연결시켜 트랜스 에스테르화 반응을 시키는 방법이 사용되고 있다. 계면활성제의 사용에 있어서 지방산 메틸에스테르와 사슬길이 및 조성이 유사한 지방산 알카리염을 사용하는 방법이 모색되었고, 이러한 지방산 알카리염의 사용은 반응물들을 균일한 상태로 만들어주어 반응물을 상호간의 반응기워치를 가까워지게 하는 작용을 한다.

대두유 지방산 메틸에스테르와 슈크로오스를 반응시키기 위해서는 대두유 지방산 알카리염을 사용하게 되는데, 일반적으로 사용하는 지방산 알카리염의 제조법에서처럼 지방산 메틸에스테르보다 과량의 가성소다를 사용하게 되는 경우 경화반응 이후 유리알카리가 잔존하게 되어 슈크로오스 지방산 폴리에스테르 생성에 저해를 주게된다.

전술한 바와 같이 잔존하는 가성소다는 슈크레이트 음이온보다 공격성이 큰 하이드록실 음이온을 생성하고(가), 이는 슈크레이트 음이온 보다 먼저 지방산 메틸에스테르를 공격하게 되어 그 결과 유리지방산이 생성되게 된다(나), 이러한 유리지방산은 다시 슈크레이트 음이온을 불활성화시켜서 트랜스에스테르화

반응을 저해한다.

(가) $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$,



따라서 본 발명에서는 지방산 메틸에스테르에 대한 가성소다의 반응비율 1 : 1.0으로 조절함으로써 과량의 가성소다를 사용하는 경우보다 수율은 떨어지지만 유리알칼리가 거의 함유되어 있지 않은 저지방산 알칼리염을 제조할 수 있었다. 대두유 지방산 메틸에스테르에 대한 가성소다의 당량비를 변화시키는 것에 따른 지방산 소듐염의 생성수율 및 유리알칼리 함량은 표 2의 기재와 같다.

[표 2]

대두유 지방산 메틸에스테르에 대해 가성소다의 당량비를 변화시킨 것에 따른 지방산 소듐염의 수율 및 유리알칼리 함량

	지방산(대두유 지방산 메틸에스테르에 대한 가성소다의 당량비)			
	지방산 1 (1:0.8)	지방산 2 (1:0.9)	지방산 3 (1:1.0)	지방산 4 (1:1.2)
생성수율(mol/mol)	77.0	88.0	95.0	99.6
유리알칼리함량(w/w%)	0.0	0.0	0.1	3.8

실제로 이러한 유리알칼리가 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시약급 소듐 올레이트에 일부를 가성소다로 대체하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하여 본 결과, 가성소다의 함량이 증가함에 따라 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 생성이 감소함을 알 수 있었으며, 그 함량이 5%가 되는 경우 최종수율은 거의 반으로 줄어들음을 알 수 있었다(제2도 참조).

따라서 본 발명에서는 상술한 바와 같은 공정으로 대두유 지방산 메틸에스테르 및 대두유 지방산 알칼리염을 제조하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 합성하여 시약급 지방산 메틸에스테르 및 지방산 알칼리염을 사용했을 때와 거의 같은 고수율의 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조할 수 있었으며, 이들의 비교실험 결과를 표 3에 기재하였다.

[표 3]

	슈크로오스 지방산 메틸에스테르 (대두유 사용예제)	슈크로오스 지방산 메틸에스테르 (시약급 사용예제)
	대두유 지방산 메틸에스테르 /대두유 지방산소듐염	대두유 지방산 메틸에스테르 /소듐올레이트
대두유 지방산 메틸에스테르 및 지방산 알칼리염에 각기 함유된 유리 지방산 및 유리알칼리 함량(%)	0/0.1	0/0
생성된 SPAN(g)	153.8	154.1
수율	97.9	98.1

대두유 지방산 메틸에스테르와 소듐염, 시약급 메틸올레이트와 소듐올레이트로 각기 제조된 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 비교

즉, 본 발명은 대두유와 소듐 메톡사이드의 당량비율 1 : 3으로 조절하여 반응시킨 후 0.1N 염산으로 반응을 중지시켜, 유리지방산이 함유되어 있지 않은 대두유 지방산 메틸에스테르를 제조하고, 제조된 대두유 지방산 메틸에스테르 중 일부를 동일당량비의 가성소다와 반응시켜 유리알칼리가 함유되지 않도록 대두유 소듐염을 얻고, 제조한 대두유 지방산 소듐염과 슈크로오스, 포타슘 카보네이트를 반응기에 넣고 무수메탄올과 함께 교반하면서, 반응물의 온도를 상승시켜 메탄올을 30-60분간 환류시킨 후 반응온도 25-45℃, 진공도 20-80mmHg, 교반속도 250-350rpm의 조건에서 90%이상의 메탄올을 제거하고, 반응온도 45-65℃, 진공도 0-25mmHg, 교반속도 350-550rpm의 조건으로 잔존하는 메탄올을 제거한 다음, 여기에 대두유 지방산 메틸에스테르를 넣어준 후 0.5-3℃/mm의 속도로 반응물의 온도를 110-150℃까지 올리고, 20mmHg이하의 진공도에서 약 1-3시간 반응시키고, 반응이 끝난 반응물은 메탄올을 사용하여 세척하고, 불용성 부분을 과량의 핵산에 용해시킨 후, 활성탄을 사용하여 탈색시키고, 여과한 다음, 여과한 핵산층을 증류시켜 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 얻는 것이다.

다음의 실시예에서 본 발명을 좀더 구체적으로 설명한다.

[실시예]

공정 1 : 5ℓ 용량이 둥근 플라스크에 250g(0.282몰)의 대두유를 담고 핵산 250ml와 1M 소듐메톡사이드(30%) 850g 첨가한다. 이러한 반응물을 상온에서 30분간 반응시킨 후, 적당량의 0.1N 염산을 넣어 반응을 중지시키고 70%메탄올 500ml과 핵산 500ml로 분리한 후 여과하고 증류시켜 대두유 지방산 메틸에스테르를 얻는다.

공정 2 : 공정1에서 얻은 대두유 지방산 메틸에스테르중 16.26g을 300ml 용량의 둥근 플라스크에 담고 2.31g의 95% NaOH를 20ml의 메탄올에 녹여 첨가한다.

이러한 반응물을 700℃에서 질소충전하에 30분동안 환류하여 경화시킨다. 반응이 끝나면 반응물을 50ml의 메탄올에 녹이고, 여기에 50ml에 핵산을 첨가하여 미반응 불순물을 분리 제거한다.

이로한 분리를 2회 반복한 후 메탄올층을 모아 1g의 소듐셀페이트를 첨가하여 수분을 제거하고 여과지로 여과한 후 메탄올을 증발시켜 수분을 제거하고 여과지로 여과한 후 메탄올을 증발시켜 정제된 대두유 소듐염 16.7g을 얻는다.

공정3 : 공정2에서 얻은 지방산 소듐염 16.7g과 80-120 메시슈크로오스 25g, 80-120 메시 포타슘 카보네이트 0.5-2g을 1ℓ 반응기에 넣고, 무수메탄올 100g을 첨가하여 일정시간 교반시킴으로 첨가한 포타슘 카보네이트가 슈크로오스 완전히 반응하여 전량 포타슘 슈크레이트복합체로 전환되게 하고 초기반응물을 균일한 혼합액으로 제조한다.

공정4 : 오일배스에 의해 반응기 내부의 온도를 상승시켜 메탄올을 5-30분간 재환류 시킨다.

재환류 후에 반응기 내부의 압력을 20-60mmHg로 유지하고, 반응물을 250-350rpm정도로 교반하여 메탄올의 90%이상을 제거한다.

그후 다시 반응기 내부의 압력을 0.25mmHg로 유지하고 연속적으로 350-550rpm정도로 교반하여 반응물내의 메탄올을 완전히 제거한다.

공정5 : 메탄올을 제거한 후에 공정1에서 제조한 대두유 지방산 메틸에스테르중 177.5g을 반응기내에 첨가하여 슈크로오스의 지방산 메틸에스테르의 당량비를 1 : 8.2로하고 온도를 분당 15℃의 속도로 80-130℃까지 올린후, 약 1-3시간동안 10mmHg이하의 진공도를 유지하면서 연속적으로 반응시킨다.

공정6 : 반응이 끝난 반응물을 15-20℃에서 수차례 세척하고 메탄올에 불용성인 부분을 침전시킨 후 침전된 부분을 4-5배의 핵산으로 용해시킨다.

여기에 활성탄 약 10-30g을 첨가하여 30분동안 교반하여 탈색하고 여과지를 사용하여 여과하고, 여과된 핵산층을 증류시켜 슈크로오스, 지방산 폴리에스테르를 얻는다. 이때 수율은 98%였으며 평균 0.5는 7g이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

대두유와 소듐메톡사이드의 당량비를 1 : 3으로 조절하여 반응시킨후 0.1N염산으로 반응을 중지시켜 대두유 지방산 메틸에스테르를 제조한 후, 이들중 일부를 동일 당량비의 가성소다와 반응시켜 얻은 지방산소듐염을 포타슘카보네이트 존재하에 슈크로오스와 반응시킴을 특징으로하는 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법.

청구항 2

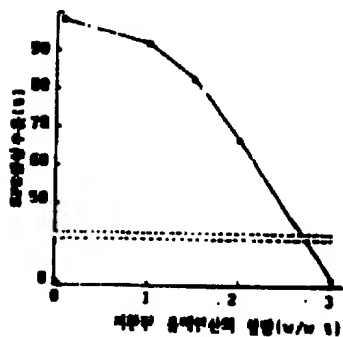
제1항에 있어서, 대두유 지방산 에스테르는 유지지방산이 함유된 것이 아님을 특징으로하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 대두유 지방산 소듐염은 유리알칼리가 함유된 것이 아님을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2

